

**(54) BIO-DEGRADABLE FIBER**

(11) 3-249208 (A) (43) 7.11.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-48760 (22) 27.2.1990  
 (71) TORAY IND INC (72) MASAHICO HAYASHI(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. D01F6/54, A01K75/00, A01K91/00, C08L3/02, D01F6/14

**PURPOSE:** To provide a novel fiber composed of starch and a PVA polymer and usable as rope, string, fishing line, fishing net, etc., which is decomposed by organisms when left outdoors to prevent the environmental pollution.

**CONSTITUTION:** The objective fiber is composed of starch and a PVA polymer and has a fiber strength of preferably  $\geq 3\text{g/d}$ .

**(54) POLYETHER ESTER BLOCK COPOLYMER ELASTOMER YARN**

(11) 3-249211 (A) (43) 7.11.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-47068 (22) 27.2.1990  
 (71) TEIJIN LTD (72) HIRONORI YAMADA  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. D01F6/86

**PURPOSE:** To provide the subject elastomer yarn containing a poly(alkylene oxide) glycol having a specific molecular weight and a specific terminal carboxyl group concentration, resistant to the lowering of the elastic properties and light resistance even by dry-heat treatment, wet-heat treatment, etc., and having excellent durability.

**CONSTITUTION:** The objective elastomer yarn has a terminal carboxyl group concentration of  $\leq 25$  equivalent/10<sup>6</sup>g and contains (A) a dicarboxylic acid component composed mainly of terephthalic acid, (B) a glycol component composed mainly of 1,4-butanediol and (C) 50-80wt.% of a poly(alkylene oxide) glycol component having a number-average molecular weight of 1,000-3,000 and satisfying the relationship  $M_w/M_n + 2 \times 10^{-4} M_n \leq 2.0$  ( $M_w$  is weight-average molecular weight and  $M_n$  is number-average molecular weight).

**(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE CONJUGATE FIBER**

(11) 3-249212 (A) (43) 7.11.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-40574 (22) 20.2.1990  
 (71) KANEBO LTD (72) MASAO MATSUI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. D01F8/04, D01F1/09//D01D5/30

**PURPOSE:** To obtain the subject fiber having excellent electrical conductivity and whiteness by bonding an electrically conductive layer composed of a specific conductive particle and a thermoplastic polymer to a protecting layer composed of a fiber-forming polymer.

**CONSTITUTION:** The objective fiber is composed of (A) an electrically conductive layer composed of (a) electrically conductive particles containing an inorganic compound as a nucleus covered with a metallic layer and having a coating layer of an electrically conductive metallic compound on the surface and (b) a thermoplastic polymer (preferably polyolefin, polyamide, polyester, etc., having a crystallinity of  $\geq 70\%$ ) and (B) a protecting layer composed of a fiber-forming polymer and bonded to the layer A. The metallic compound to form the coating film is preferably tin oxide, zinc oxide, indium oxide, copper iodide, etc.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-249211

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

D 01 F 6/86

識別記号

3 0 1 E  
3 0 1 F

庁内整理番号

7199-4L  
7199-4L

⑭ 公開 平成3年(1991)11月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエーテルエステルブロック共重合体弾性糸

⑯ 特 願 平2-47068

⑰ 出 願 平2(1990)2月27日

⑱ 発 明 者 山 田 裕 憲 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

13月 糸田 書

# 1. 発明の名称

ポリエーテルエステルブロック共重合体弾性糸

# 2. 特許請求の範囲

テレフタル酸を主とするジカルボン酸成分、1,4-ブタンジオールを主とするグリコール成分、及び数平均分子量が約1000~3000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分を構成成分とし、かつポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分の含有量が50~80重量%のポリエーテルエステルブロック共重合体からなる弾性糸において、前記ポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分の数平均分子量と重量平均分子量とが下記(I)式を満足し、

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n + 2 \times 10^{-4} \overline{M}_n \leq 2.0 \quad \dots (I)$$

[但し、 $\overline{M}_w$  は重量平均分子量、 $\overline{M}_n$  は数平均分子量を示す。]

同時に、該ポリエーテルエステルブロック共重合体の末端カルボキシル基濃度が25当量/10<sup>6</sup> g以下であることを特徴とするポリエーテルエステルブロック共重合体弾性糸。

# 3. 発明の詳細な説明

## <産業上の利用分野>

本発明はポリエーテルエステルブロック共重合体弾性糸に関する。さらに詳しくは、弾性的性能と耐光性に優れ、とりわけ乾熱処理、湿熱処理等によって弾性的性能および耐光性が低下することのない耐久性に優れたポリエーテルエステルブロック共重合体弾性糸に関する。

## <従来技術>

従来から弾性糸としてはゴム、ポリウレタン等が使用されているが、これらは弾性回復という点では優れた特性を示す反面、伸び過ぎるとか耐熱性、耐光性等に問題がある。

他方、樹脂用途としてポリエーテルエステルブロック共重合タイプの弾性体が近年になって使用されだした。このポリマーは、糸にした場合、伸

張回復率においてはポリウレタンには及ばないが低伸張下において比較的良好な回復性を示し、また溶融紡糸できるというメリットもある。しかし、ポリエーテルエステルブロック共重合体の弾性系にあっては、ポリウレタンと異なり、ハードセグメントの結晶によって分子鎖をつなぎ止めているため、永久歪が大きかったり、弾性的性能が劣るという欠点がある。

また、ポリエーテルエステルブロック共重合体は極めて光劣化を受けやすく、例えば、屋外に暴露されるような条件の下で使用する場合は、比較的短時間で弾性的性能が低下し、かつ着色する等実用上の問題点を有している。

かかる欠点を改善するため、弾性系の性能を向上させる方法としては、例えば結晶核剤を配合して結晶化度を高める方法(特開昭59-45349号公報、同59-45350号公報)が提案されている。しかし、このような方法では弾性系の性能を大きく改良することはできず、弾性系として使用するためには、依然として性能が不十分である。特に、弾性系を

繊維物の一部／又は全体に使用する場合、これらの処理時に弾性性能及び耐光性が劣化するという耐久性の点で問題が認められる。

一方、従来からポリエーテルエステルブロック共重合体の耐光性を改善するため、紫外線吸収剤を添加する方法が提案されている。例えば、ポリエーテルエステルブロック共重合体にヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等を添加する方法(特公昭52-22744号公報)、ヒンダードアミン系化合物及び二酸化チタンを配合する方法(特開昭62-192450号公報)が開示されている。しかし、これらの方法では、依然改良効果が小さく実用上の問題が認められる。

本発明者は、このような問題の改善を図るため、先にヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、含硫黄エステル化合物、及び不活性粒子を特定量併用配合することによって得たポリエーテルエステルブロック共重合体よりなる弾性系を提案した。この弾性系は、永久歪が少なく、弾性的性能に優れ、また乾熱処理、湿熱処理

等に対して耐久性があり、同時に耐光性が大幅に改善された弾性系であり、性能はかなり良化する。

しかし、更に弾性的性能と耐光性の改良、とりわけ乾熱処理、湿熱処理等に耐える弾性系が要望されている。

#### <発明が解決しようとする問題点>

本発明者らは、従来のポリエーテルエステルブロック共重合体からなる弾性系固有の欠点、すなわち永久歪が大きく、弾性的性能に劣り、また耐光性に劣るという欠点、及び乾熱処理、湿熱処理等後加工処理による弾性的性能、耐光性の劣化という耐久性の問題を克服するため鋭意検討した結果、弾性系をなすポリエーテルエステルブロック共重合体を構成するポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分の分子量分布が特定の範囲にあると同時に、該ポリエーテルエステルブロック共重合体の末端カルボキシル基濃度が特定の値以下になると、特に乾熱処理、湿熱処理等に対して耐久性のある弾性的性能が得られ、同時に耐光性が大きく改 された弾性系の得られることを見出した。

本発明者は、かかる知見に基づき、更に重ねて検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。

#### <問題を解決するための手段>

すなわち、本発明は、テレフタル酸を主とするジカルボン酸成分、1,4-ブタンジオールを主とするグリコール成分、及び数平均分子量が約1000~3000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分を構成成分とし、かつポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分の含有量が50~80重量%のポリエーテルエステルブロック共重合体からなる弾性系において、前記ポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分の数平均分子量と重量平均分子量とが下記(I)式を満足し、

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n + 2 \times 10^{-4} \overline{M}_n \leq 2.0 \quad \cdots (I)$$

[但し、 $\overline{M}_w$ は重量平均分子量、 $\overline{M}_n$ は数平均分子量を示す。]

同時に、該ポリエーテルエステルブロック共重合

体の、末端カルボキシル基濃度が25当量/10<sup>4</sup> g以下であることを特徴とするポリエーテルエステルブロック共重合体弾性糸を提供するものである。

本発明におけるポリエーテルエステルブロック共重合体とは、ジカルボン酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体である酸成分と、グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上が1,4-ブタンジオールあるいはそのエステル形成性誘導体である低分子量グリコール成分及び数平均分子量1000~3000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールとの縮重合反応によって得られる共重合体を意味する。

20モル%未満の量で使用されるテレフタル酸以外の酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカ

ルボン酸及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸ならびにそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

また、20モル%未満の量で使用される1,4-ブタンジオール以外の低分子量グリコール成分としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール及び1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール等があげられ、好ましくはポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが使用される。ここで用いるポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は1000~3000である。数平均分子量が1000未満では、得られるポリエーテルエステルブロック共重合体のブロック性が低下するため弾性性能に劣り、またポリマー融点が

低くなり乾熱処理、湿熱処理に対する耐久性で問題を生じることになるため好ましくない。一方、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの分子量が3000を超える場合では、生成ポリマーが相分離してブロック共重合体となり難く、弾性的性能に劣るため好ましくない。

ポリエーテルエステルブロック共重合体中のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの含有量は50~80重量%の範囲にあることが好ましく、80重量%を超えると、弾性的性能の優れた弾性糸が得られるものの、該共重合体の融点が低くなりすぎるため、乾熱処理、湿熱処理時の弾性的性能が急激に低下し耐久性の劣る弾性糸となってしまう。また、50重量%未満では、永久歪が大きく弾性的性質に劣る弾性糸しか得られない。

本発明者は、かかるポリエーテルエステルブロック共重合体からなる弾性糸の耐熱性、すなわち乾熱処理(160℃×1分)、湿熱処理(130℃熱水中×60分)に対する弾性性能の性能劣化防止について検討を行い、特にポリエーテルエステルブ

ロック共重合体を構成するポリ(アルキレンオキシド)グリコールの分子量分布とポリエーテルエステルブロック共重合体の特性との関係を解析した結果、乾熱処理、湿熱処理に対する弾性性能の耐久性は、該弾性糸を構成するポリエーテルエステルブロック共重合体の末端カルボキシル基濃度とポリ(アルキレンオキシド)グリコールの分子量分布に深く関係することを知見したのである。そして、更に詳細に検討した結果、乾熱処理、湿熱処理後の耐光性(強度保持率)が40%以上となる時のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの分子量分布指数 $M_w/M_n$ は、ポリエーテルエステルブロック共重合体の末端カルボキシル基濃度が25当量/10<sup>4</sup> g以下の下では、 $M_w/M_n$ が高いほど $M_w/M_n$ を小さくする必要のあることを知見し、さらにこの関係を定量的に解析した結果、耐光性に優れた弾性糸を得るためには、下記(I)式を満足することが肝要であることを見出したのである。

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n + 2 \times 10^{-4} \overline{M}_n \leq 2.0 \quad \cdots (I)$$

また、この(I)式の結果とポリエーテルエステルブロック共重合体の末端カルボキシル基濃度との関係も合わせて解析した結果、乾熱処理、湿熱処理によって弾性的性能及び耐光性が低下することのない耐久性に優れたポリエーテルエステルブロック共重合体弾性系は、さらに該ポリエーテルエステルブロック共重合体のカルボキシル基濃度を制御することが大切であって、これを25当量/10<sup>6</sup> g以下にする必要があることをも見出したのである。

かかるポリエーテルエステルブロック共重合体は、通常の共重合ポリエステル製造法にならって製造しうる。具体的には、テレフタル酸を主とするジカルボン酸成分と、1,4-ブタンジオールを主とするグリコール成分および前記(I)式を満足するポリ(アルキレンオキシド)グリコールを反応器に入れ、触媒の存在下または不存在下で

エステル交換反応あるいはエステル化の反応を行い、更に高真空中で重縮合反応を行って所望の重合度まで上げる方法である。

本発明においては、前述の通り、ポリエーテルエステルブロック共重合体のカルボキシル基濃度(CV)を25当量/10<sup>6</sup> g以下に設定することが必要であるが、この値は、上記製造法において重合時間、重合温度、触媒の種類およびその添加量、極限粘度、その他添加剤等を適宜設定すれば制御可能である。例えば、重合時間を可及的に短くし、かつ重合温度もできるだけ低くするか、もしくは、添加剤としてアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物を重合反応中に添加するとCVを低くできる。

かくして製造される本発明に係るポリエーテルエステルブロック共重合体は、その極限粘度(弾性系における値)が1.2~1.7の範囲にあることが望ましい。

弾性系を構成するポリエーテルエステルブロック共重合体のIVが1.2未満の場合には、乾熱処

理、湿熱処理の前の状態で弾性系の永久歪が大きくなったり伸張回復率が小さくなる等弾性系としての性能が低下する傾向にある上、乾熱処理および/または湿熱処理後の弾性的性質及び耐光性も低下する場合がある。

一方、ポリエーテルエステルブロック共重合体のIVが1.7を越えると、弾性系の伸度がかかなり低下して弾性系としての本来の伸びる機能が低下したり、ヤング率が高くなって整経工程等の加工処理の際に加工張力が高くなり糸切れ等の問題を生じる原因となる場合がある。しかも、このような弾性系を乾熱処理、湿熱処理すると、弾性的性能及び耐光性は低下する傾向がある。

また、ポリエーテルエステルブロック共重合体弾性系のT<sub>g</sub>は170℃以上とするのが望ましい。通常のポリエステル繊維の加工処理工程は乾熱処理が150~160℃×1~5分、湿熱処理は110~135℃×40~60分である。このような乾熱処理、湿熱処理に耐え、弾性性能および耐光性を維持するためには、該ポリエーテルエステルブロック共

重合体弾性系のT<sub>g</sub>が170℃以上であればよい。T<sub>g</sub>が170℃未満になると、乾熱処理および/または湿熱処理による性能劣化が大きくなりやすい。

なお、本発明の弾性系を構成するポリエーテルエステルブロック共重合体には、通常のポリエステルと同じく、艶消剤、顔料(例えばカーボンブラック等)、酸化防止剤(例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等)、紫外線吸収剤(例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サシレート系化合物)等を含んでいても何らさしつかえない。

以上に説明したポリエーテルエステルブロック共重合体は、特別の手段を要することなく極めて容易に溶融紡糸できるので、一般の熱可塑性重合体の溶融紡糸法に準じて行うことができる。すなわち、ポリウレタン弾性系と異なり通常のポリエステル繊維と同様に、糸条および単糸デニールを任意に設定できる。

上記のブロック共重合体を溶融紡糸して得られた糸はそのままで十分な弾性性能を有するが、

弾性糸の使用目的にあわせてさらに延伸および／または熱処理を施してもよく、熱処理は、伸長熱処理、定量熱処理、弛緩熱処理いずれであってもよい。

#### <発明の効果>

以上説明したように、本発明によれば、弾性糸を構成するポリエーテルエステルブロック共重合体のカルボキシ基濃度を特定の範囲に設定し、同時に該ポリエーテルエステルブロック共重合体を構成するポリ(アルキレンオキシド)グリコールの分子量分布を特定の範囲に設定しているため、弾性的性質と耐光性に優れ、とりわけ乾熱処理、湿熱処理等によっても弾性的性能および耐光性が低下することのない耐久性に優れた弾性糸を提供することができる。したがって、本発明の弾性糸は、弾性的性能および耐光性を重要な要素とする繊維物への利用が可能となり、その効果は極めて大である。

#### <実施例>

以下実施例をあげて、本発明を具体的に説明す

取り、次式により算出した。

瞬間伸長回復率＝

$$\{ [10 - (d - 10)] / 10 \} \times 100 (\%)$$

#### (2) 強度、伸度

長さ5cmの試料を用い、引っ張り速度1000％／分で伸長し、破断時の強度、伸度を測定した。

#### 5. 耐光性

弾性糸サンプルをフェードメーターで40時間照射後の引張強度保持率(％)を測定、算出した。

#### 実施例1、2、比較例1～3

ジメチルテレフタレート167.3部、テトラメチレングリコール105部、第1表記載の重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )であって、数平均分子量( $\overline{M}_n$ )が2000のポリテトラメチレングリコール275部及びテトラブチルチタネート0.2部を反応機に仕込み、内温190℃でエステル交換反応を行った。理論量の約80％のメタノールが留出した後、昇温、減圧

る。実施例において、「部」は全て重量部を示す。ポリエーテルエステルブロック共重合体の特性は、下記方法によって測定した。

#### 1. 極限粘度(IV)

ポリマー0.6g/50mlオルソクロロフェノール溶液の35℃で測定した値より算出。

#### 2. 融点(Tm)

Du Pont 社製、熱示差分分析計990型を使用し、昇温速度20℃／分で測定し、融解ピーク温度を求めた。

#### 3. 末端カルボキシ基濃度(CV)

ポリマー0.1gを10mlベンジルアルコールで溶解し、10mlのクロロホルムを加えた後、水酸化ナトリウム-ベンジルアルコールで滴定する。指示薬としてフェノールレッドを使用する。

#### 4. 伸長回復性

##### (1) 瞬間伸長回復率

試料10cmに、100％伸長するに対応する荷重をかけて素早く100％伸長させ、5秒後に荷重を取り除き素早く試料の長さ $l$ cmを読み

による重縮合反応を開始した。重縮合反応は徐々に減圧しながら行い、30分かけて30mmHgとし、更に30分かけて3mmHgとし、以後1mmHg以下の真空中で第1表記載の内温、時間の反応を行った。

生成したポリエーテルエステルブロック共重合体をペレット化した後、ペレットを乾燥後245℃で熔融し、3ホールのノズルを持つキャップより吐出量3.9g／分でポリマーを押出した。このポリマーを2個のゴデーロールを介して1000m／分の速度で捲取り弾性糸を得た。この弾性糸の特性および性能を第1表に示す。

#### 実施例3、比較例4

第1表に記載の重量平均分子量で数平均分子量が1000のポリテトラメチレングリコールを使用し、重合反応条件を第1表に記載の如く変更する他は実施例1と同様に実施した。この結果を第1表に示す。

#### 実施例4、比較例5

第1表に記載の重量平均分子量で数平均分子量が3000のポリテトラメチレングリコールを使用し、重合反応条件を第1表に記載の如く変更する他は実施例1と同様に実施した。この結果を第1表に示す。

#### 実施例6

ジメチルテレフタレート167.3部、テトラメチレングリコール105部、重量平均分子量が2800で数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール275部及びテトラブチルチタネート0.2部を反応機に仕込み、内温210℃でエステル交換反応を行った。理論量の約95%のメタノールが留出した後、245℃に昇温し、次いで減圧による重縮合反応を開始した。重縮合反応は徐々に減圧しながら行い、50分かけて0.2mmHgとし、その条件下で240分間反応を行った。

得られた共重合体を実施例1と同様にして弾性糸となした。この弾性糸の特性及び性能を第1表にあわせて示す。

第1表

	重合反応		重合体の特性					弾性糸の性能											
	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_v/\overline{M}_w$	内温 (℃)	1mmHg以下 の真空時間 (分)	IV (dl/g)	$T_g$ (℃)	CV (質量/10 <sup>4</sup> g)	熱処理前				熱処理後 <sup>1)</sup>				熱処理後 <sup>2)</sup>			
								瞬間伸張 回復率 (%)	強度 (g/4 $\phi$ )	伸度 (%)	耐光性 (%)	瞬間伸張 回復率 (%)	強度 (g/4 $\phi$ )	伸度 (%)	耐光性 (%)	瞬間伸張 回復率 (%)	強度 (g/4 $\phi$ )	伸度 (%)	耐光性 (%)
実施例1	2800	1.4	235	120	1.510	104	12	94	1.21	570	55	91	1.15	530	51	90	1.12	530	50
" 2	2800	1.4	243	111	1.530	105	24	94	1.20	570	52	89	1.09	510	48	89	1.10	520	49
比較例1	4000	2.0	235	120	1.542	104	11	93	1.18	560	54	79	0.87	410	39	76	0.82	408	37
" 2	2800	1.4	254	103	1.520	105	28	94	1.20	580	47	76	0.79	400	26	74	0.80	390	28
" 3	3400	1.7	240	116	1.500	104	19	93	1.20	540	54	79	0.92	430	40	78	0.90	410	39
実施例3	1700	1.7	235	115	1.550	103	16	88	1.23	520	53	84	1.15	490	53	83	1.10	470	52
比較例4	2000	2.0	235	118	1.510	105	17	88	1.25	500	54	73	0.85	320	40	72	0.85	330	39
実施例4	1200	1.4	235	120	1.610	215	19	97	1.12	620	48	83	0.90	530	43	84	0.88	530	43
比較例5	4800	1.6	235	123	1.590	215	19	95	1.10	630	47	62	0.72	320	23	62	0.70	360	21
" 6	2800	1.4	245	260	1.580	105	16	93	1.20	540	45	76	0.82	400	33	73	0.80	360	23

\*1 160℃、1分処理

\*2 130℃、熱水中60分処理

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純 博

